



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 26 829 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 197 26 829.3
⑳ Anmeldetag: 24. 6. 97
㉑ Offenlegungstag: 7. 1. 99

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 F 4/06
C 08 F 34/00
C 08 F 34/02
C 08 F 34/04
C 08 F 30/08

DE 197 26 829 A 1

⑦① Anmelder:
Institut für Neue Materialien gemeinnützige GmbH,
66123 Saarbrücken, DE

⑦④ Vertreter:
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803
München

⑦② Erfinder:
Geiter, Elisabeth, 66117 Saarbrücken, DE; Schmidt,
Helmut, 66130 Saarbrücken, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verwendung von nanoskaligen Metalloxid-Teilchen als Polymerisationskatalysatoren

⑤⑦ Beschrieben wird die Verwendung von nanoskaligen Metalloxid-Teilchen als Katalysatoren für die thermische und/oder photochemische Polymerisation von Spezies, die über mindestens eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung und/oder mindestens einen einer Ringöffnungspolymerisation zugänglichen kohlenstoffhaltigen Ring verfügen.

DE 197 26 829 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von nanoskaligen Metalloxid-Teilchen als Polymerisationskatalysatoren. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von nanoskaligen Metalloxid-Teilchen als Katalysatoren, die die herkömmlichen Katalysatoren für die thermische und photochemische Polymerisation von (z. B. radikalisch) polymerisierbaren Spezies wie beispielsweise Peroxide, Azo-Verbindungen und die herkömmlichen UV-Polymerisationsinitiatoren ersetzen können. Hierdurch ist es möglich, anorganisch-organische Kompositumaterialien herzustellen, die ein organisches Netzwerk enthalten bzw. daraus bestehen, das keinerlei von den herkömmlichen Polymerisationsinitiatoren stammende Rückstände enthält.

Es ist bereits bekannt, z. B. Silicium-haltige Polykondensate oder Heteropolykondensate, in denen beispielsweise eine Epoxygruppe oder eine Methacrylgruppe kovalent an ein Siliciumatom gebunden vorliegt, in Anwesenheit von thermisch oder photochemisch wirkenden Katalysatoren mit Hilfe dieser funktionellen organischen Gruppe zu vernetzen. Desweiteren ist bekannt, daß unter Verwendung von homogen in einer anorganisch-organischen Matrix dispergierten nanoskaligen Füllstoffen transparente Formkörper und Beschichtungen hergestellt werden können.

Erfindungsgemäß wurde demgegenüber überraschend gefunden, daß es möglich ist, eine Polymerisation bzw. Vernetzung mit Hilfe bestimmter polymerisierbarer Gruppierungen auch ohne die oben erwähnten herkömmlichen Katalysatoren zu bewirken, wenn man nanoskalige Teilchen (im folgenden auch als Nanopartikel bezeichnet) aus bestimmten Stoffen mit den zu polymerisierenden bzw. vernetzenden Spezies, die diese polymerisierbaren Gruppierungen aufweisen, mischt (z. B. darin dispergiert) und das resultierende Gemisch thermisch behandelt und/oder (mit UV-Licht) bestrahlt. Dadurch wird es z. B. möglich, die Polymerisation von Spezies (Monomeren, Oligomeren und Polymeren einschließlich Polykondensaten), die über (Meth)acrylat-Gruppierungen verfügen, und die Polyaddition von Spezies, die über einen Epoxid-Ring verfügen, in alleiniger Anwesenheit dieser Nanopartikel als Katalysatoren thermisch und/oder photochemisch zu bewirken. Vermutlich beruht die katalytische Wirkung dieser Nanopartikel vor allem auf der Anwesenheit (einer Vielzahl) von Lewis-Säure- bzw. Lewis-Base-Zentren auf deren Oberfläche.

Es ist zwar bekannt, daß z. B. Aluminiumalkyle nach dem Ziegler-Natta-Verfahren Polymerisationsreaktionen von Doppelbindungen katalysieren, ähnliche katalytische Effekte von Partikeln sind bisher jedoch nicht bekannt.

Demgemäß stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur thermischen und/oder photochemischen Polymerisation bzw. Vernetzung von Spezies (Monomeren, Oligomeren und Polymeren einschließlich Polykondensaten) mit mindestens einer polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung bzw. mindestens einem einer Ringöffnungspolymerisation zugänglichen kohlenstoffhaltigen Ring, der vorzugsweise mindestens ein Heteroatom aus der Gruppe Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel als Ringatom enthält, bereit, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als (vorzugsweise alleiniger) thermischer und/oder photochemischer Polymerisationskatalysator nanoskalige Teilchen von mindestens einem Metalloxid (einschließlich Mischoxiden von Metallen) eingesetzt werden.

Durch dieses Verfahren lassen sich z. B. (hochtransparente) Formkörper und Schichten für insbesondere optische Zwecke herstellen, die ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind.

Die Vorteile der vorliegenden Erfindung liegen u. a.

darin, daß bedingt dadurch, daß auf die herkömmlichen Polymerisations- bzw. Polyadditions-Katalysatoren verzichtet werden kann, keine entsprechenden Zersetzungsprodukte im fertigen Polymerisat (z. B. Formkörper oder Schicht) vorliegen und daß die erfindungsgemäß verwendeten Polymerisationskatalysatoren keiner Inhibierung durch Sauerstoff unterliegen, was bei vielen der herkömmlicherweise verwendeten (insbesondere UV-)Initiatoren ein großes Problem darstellt.

Im folgenden soll das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert werden.

Bei den zu polymerisierenden bzw. zu vernetzenden Spezies kann es sich sowohl um rein organische Spezies als auch um gemischt anorganisch-organische Spezies handeln.

Unter "organischen Spezies" werden in der vorliegenden Beschreibung und den anhängenden Ansprüchen Spezies verstanden, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff als zwingenden Komponenten gegebenenfalls nur noch Elemente aus der Gruppe Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Halogen (d. h. Fluor, Chlor, Brom und Iod) enthalten. Demgegenüber sind "anorganisch-organische Spezies" solche die neben den soeben genannten Elementen noch weitere Elemente enthalten können, insbesondere und vorzugsweise Silicium, aber auch andere Elemente wie beispielsweise Metalle wie Aluminium, Titan und Zirkonium (vorzugsweise zusätzlich zu Silicium).

Bevorzugte anorganisch-organische Spezies sind erfindungsgemäß (monomere) hydrolysierbare Silicium-Verbindungen, die neben einer oder mehreren hydrolysierbaren Gruppen (z. B. Alkoxygruppen) mindestens einen nichthydrolysierbaren Rest aufweisen, der über eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung (vorzugsweise Doppelbindung) oder über einen einer Ringöffnungspolymerisation (Polyaddition) zugänglichen kohlenstoffhaltigen Ring (vorzugsweise Epoxid-Ring) verfügt sowie von diesen monomeren Silanen abgeleitete Vorkondensate (Oligomere) und Polykondensate. Bei diesen Vorkondensaten bzw. Polykondensaten kann es sich wiederum um solche handeln, die abgeleitet sind von einem oder mehreren der soeben beschriebenen hydrolysierbaren Silane mit polymerisierbarer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung oder einer Ringöffnungspolymerisation zugänglichem Ring sowie gegebenenfalls zusätzlich einem oder mehreren anderen hydrolysierbaren Silanen (ohne die soeben erwähnten Gruppen) und einer oder mehreren hydrolysierbaren Verbindungen anderer Elemente, die mit den hydrolysierbaren Silanen cokondensierbar sind, wie beispielsweise solchen von Aluminium, Titan und Zirkonium. Bevorzugt sind derartige Vorkondensate und Polykondensate jedoch ausschließlich von hydrolysierbaren Silanen abgeleitet.

Bei den hydrolysierbaren Silanen mit polymerisierbarer Gruppe (im folgenden soll der Ausdruck "polymerisierbare Gruppe" neben polymerisierbaren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen auch einer Ringöffnungspolymerisation zugängliche kohlenstoffhaltige Ringe umfassen) handelt es sich bevorzugt um Verbindungen, die über 2 oder 3, vorzugsweise 3 hydrolysierbare Reste und 1 oder 2, vorzugsweise einem nicht-hydrolysierbaren Rest mit polymerisierbarer Gruppierung (vorzugsweise (Meth)acrylat-Gruppierung oder Epoxid-Ring) verfügen. Beispiele für die hydrolysierbaren Reste sind Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C₁₋₄-Alkoxy wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (insbesondere C₆₋₁₀-Aryloxy wie beispielsweise Phenoxyl, Acyloxy (insbesondere C₁₋₄-Acyloxy wie z. B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z. B. Acetyl). Besonders bevorzugte hydrolysierbare Reste sind Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

Die polymerisierbaren Gruppen sind vorzugsweise in Form einer Gruppierung $R-O-(CH_2)_n-Si$, wobei R die die polymerisierbare Gruppe umfassende Gruppierung darstellt und n einen Wert von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6, aufweist, mit dem Siliciumatom verbunden. Eine besonders bevorzugte Verbindungsgruppe zwischen R und Si ist die Oxypropylgruppe.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte hydrolysierbare Silicium-Verbindungen mit polymerisierbarer Gruppe sind diejenigen der allgemeinen Formel



worin die Gruppen X, gleich oder verschieden voneinander (vorzugsweise identisch), für eine hydrolysierbare Gruppe (vorzugsweise C_{1-4} -Alkoxy und insbesondere Methoxy und Ethoxy) stehen und R' einen Glycidyl- oder Alkyl- oder Methacryl- oder Arylrest darstellt.

In der obigen Formel können auch ein oder zwei Reste X, vorzugsweise ein Rest X, durch einen nicht-hydrolysierbaren Rest ohne polymerisierbare Gruppe ersetzt sein, wie z. B. eine Alkyl- oder Arylgruppe wie beispielsweise Methyl, Ethyl und Phenyl.

Weitere Beispiele für hydrolysierbare Silane mit polymerisierbarer Gruppe sind z. B. solche, die eine direkt an das Silicium gebundene Vinyl- oder Allylgruppe aufweisen.

Konkrete Beispiele für erfindungsgemäß als zu polymerisierende bzw. zu vernetzende Spezies (bzw. als Ausgangsmaterial dafür) einzusetzende hydrolysierbare Silane (gegebenenfalls in Form von Vorkondensaten bzw. Polykondensaten) sind 3-Glycidylpropyltrimethoxy-silan, 3-Glycidylpropyltriethoxysilan, 3-Glycidylpropylmethyldimethoxysilan, 3-Glycidylpropylethoxydimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropylmethyldichlorsilan, 3-Methacryloxypropylmethyldiethoxysilan und 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan.

Unter den rein organischen Spezies, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren polymerisiert werden können, werden diejenigen bevorzugt, die über mindestens eine polymerisierbare (und vorzugsweise durch mindestens eine darin befindliche elektronenabziehende Gruppe aktivierte) Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und/oder über mindestens einen einer Ringöffnungspolymerisation zugänglichen kohlenstoffhaltigen Ring mit mindestens einem Heteroatom aus der Gruppe O, S und N und mit 3 oder 4 Ringgliedern (insbesondere Oxiran-, Aziridin- und Oxetan-Ring) verfügen. Konkrete Beispiele für derartige Verbindungen sind von Acrylsäure und Methacrylsäure abgeleitete Verbindungen wie beispielsweise die Säuren selbst, (Meth)acrylnitril, Ester (vorzugsweise C_{1-4} -Alkylester), Amide und Anhydride dieser Säuren, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Vinylacetat, Vinylchlorid, Crotonsäure und deren Derivate (z. B. Ester und Amide), Styrol und dessen Derivate (insbesondere solche mit elektronenabziehenden Gruppen am aromatischen Ring, wie beispielsweise Chlorstyrol), Ethenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid, Aziridin und Oxetan und diesen Ringverbindungen entsprechende Gruppierungen enthaltende Verbindungen.

Selbstverständlich können erfindungsgemäß auch andere Ring-Verbindungen polymerisiert bzw. polyaddiert werden, z. B. Lactame wie ϵ -Caprolactam.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren handelt es sich um Metalloxide, vorzugsweise von (Misch-)Oxiden (einschließlich hydratisierter Formen derselben) von Metallen aus den Hauptgruppen IIIa und IVa sowie den

Nebengruppen Ib, IIb, IVb, Vb und VIb des Periodensystems.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden Metalloxide von Aluminium, Zinn, Kupfer, Silber, Zink, Titan, Zirkonium, Vanadium, Niob, Chrom, Molybdän und Wolfram, wobei Oxide von Aluminium, Zinn, Titan und Zirkonium besonders bevorzugt werden.

Wie bereits oben erwähnt, handelt es sich bei diesen Metalloxid-Teilchen und nanoskaligen Teilchen. Unter "nanoskaligen Teilchen" werden in der vorliegenden Beschreibung und den anhängenden Ansprüchen Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von nicht mehr als 200 nm, vorzugsweise nicht mehr als 100 nm, verstanden, wobei eine bevorzugte Teilchengröße im Bereich von 2 bis 50 nm liegt. Selbstverständlich können auch Teilchen mit einer Größe von 1 nm und darunter eingesetzt werden, obwohl diese Teilchen wegen ihrer schlechteren Zugänglichkeit weniger bevorzugt werden.

Die nanoskaligen Teilchen können entweder als solche (z. B. in Pulverform) oder in Form einer (vorzugsweise wässrigen und/oder alkoholischen) Suspension eingesetzt werden oder aber auch in situ hergestellt werden.

Die nanoskaligen Metalloxid-Teilchen können sowohl amorph als auch kristallin sein und weiterhin können sie gegebenenfalls auch einer Oberflächenmodifizierung unterzogen worden sein, beispielsweise durch Umsetzung eines Teiles der an ihrer Oberfläche befindlichen OH-Gruppen mit (vorzugsweise rein organischen) Verbindungen, die neben einer mit diesen OH-Gruppen reaktiven Gruppierung (z. B. Carboxyl-Gruppierung) über eine polymerisierbare Gruppierung verfügen, die mit der polymerisierbaren Gruppierung der zu polymerisierenden bzw. vernetzenden Spezies identisch ist, so daß die Katalysator-Teilchen nicht nur in dem resultierenden Netzwerk eingeschlossen, sondern sogar über kovalente Bindungen daran gebunden sind. Die Oberflächenmodifizierung der nanoskaligen Teilchen kann z. B. auf die Art und Weise erfolgen, wie sie insbesondere für den Fall von Siliciumdioxid- und Aluminiumoxid-Teilchen bereits ausführlich im Stand der Technik beschrieben ist.

Zur Herstellung der nanoskaligen Teilchen kann z. B. so vorgegangen werden, daß man eine (oder mehrere) hydrolysierbare Metallverbindung(en), wie z. B. ein Salz, einen Komplex oder ein Alkoxid (insbesondere C_{1-6} -Alkoxid, z. B. mit Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy und Butoxyethoxy als Alkoxidgruppe), in alkoholisch/wässrigen Lösungen hydrolysiert (vorzugsweise bei Raumtemperatur). Die alkoholisch/wässrigen Lösungen enthalten vorzugsweise C_{1-6} -Alkohole (z. B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol und/oder Butoxyethanol) und verdünnte anorganische Säuren (z. B. HCl-Lösungen). Das Massenverhältnis von hydrolysierbarer Metallverbindung und Alkohol liegt hierbei vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,25. Der Wassergehalt im Reaktionsgemisch richtet sich nach der Anzahl der hydrolysierbaren Gruppen in der Metallverbindung und beträgt vorzugsweise 0,5 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Mol Wasser pro Mol hydrolysierbare Gruppe.

Die nanoskaligen Metalloxid-Teilchen, die erfindungsgemäß als Katalysatoren verwendet werden, werden üblicherweise in einer Menge von 0,5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von nanoskaligen Teilchen und zu polymerisierenden bzw. zu vernetzenden Spezies, eingesetzt.

Zur Herstellung von Schichten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man z. B. so vorgehen, daß man den zu polymerisierenden bzw. vernetzenden Spezies das nanoskalige Metalloxid z. B. als solches oder in Form einer wie